

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 9 - 2 6 6 7 3

(43)公開日 平成 9 年 (1 9 9 7) 1 月 2 8 日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03G	9/087		G03G 9/08	381
	9/09			361
	9/08			368

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 1 1 頁)

(21)出願番号	特願平 6 - 3 6 3 9 6	(71)出願人	0 0 0 0 5 4 9 6 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号
(22)出願日	平成 6 年 (1 9 9 4) 2 月 1 0 日	(72)発明者	山室 隆 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士 ゼロックス株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平 5 - 2 9 9 1 4 5	(72)発明者	市村 正則 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士 ゼロックス株式会社内
(32)優先日	平 5 (1 9 9 3) 1 1 月 5 日	(72)発明者	武 道男 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士 ゼロックス株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真用カラー現像剤およびそのためのカラートナーの製造方法

(57)【要約】

【目的】 各色カラートナーの帯電量の色間差が低減され、転写性、クリーニング性および帯電維持性の良好な多色画像を形成するための電子写真用カラー現像剤、およびそのために用いるカラートナーの製造方法を提供する。

【構成】 電子写真用カラー現像剤は、少なくとも結着樹脂と有機顔料を含む複数色のカラートナーよりなるものであって、各色カラートナーが、平均長径 0. 1 5 μ m 以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、これにあらかじめ導電粉または帯電制御剤を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を、該樹脂で置換し、得られた導電粉または帯電制御剤と有機顔料結晶とが分散した着色樹脂組成物を結着樹脂と溶融混練し、粉碎することによって製造されたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂と有機顔料を含む複
数色のカラートナーよりなる電子写真用カラー現像剤に
おいて、各色カラートナーが、平均長径 0. 1 5 μ m 以
下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエッ
トケーキに、あらかじめ導電粉を分散させた樹脂を添加
して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂
で置換し、得られた導電粉および有機顔料結晶が分散し
た着色樹脂組成物を結着樹脂と溶融混練し、粉碎するこ
とによって得られたものであることを特徴とする多色画
像を形成するための電子写真用カラー現像剤。

【請求項 2】 少なくとも結着樹脂と有機顔料を含む複
数色のカラートナーよりなる電子写真用カラー現像剤に
おいて、各色カラートナーが、平均長径 0. 1 5 μ m 以
下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエッ
トケーキに、あらかじめ帯電制御剤を分散させた樹脂を
添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該
樹脂で置換し、得られた帯電制御剤および有機顔料結晶
が分散した着色樹脂組成物を結着樹脂と溶融混練し、粉
砕することによって得られたものであることを特徴とす
る多色画像を形成するための電子写真用カラー現像剤。

【請求項 3】 平均長径 0. 1 5 μ m 以下の有機顔料結
晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製
し、これにあらかじめ導電粉を分散させた樹脂を添加し
て、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂で
置換し、得られた導電粉および有機顔料結晶が分散した
着色樹脂組成物を、結着樹脂と溶融混練し、粉碎するこ
とを特徴とする電子写真法により多色画像を形成するた
めのカラートナーの製造方法。

【請求項 4】 平均長径 0. 1 5 μ m 以下の有機顔料結
晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製
し、これにあらかじめ帯電制御剤を分散させた樹脂を添
加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹
脂で置換し、得られた帯電制御剤および有機顔料結晶が
分散した着色樹脂組成物を、結着樹脂と溶融混練し、粉
砕することを特徴とする電子写真法により多色画像を形
成するためのカラートナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は、複数の現像剤を用いて
多色画像を形成するための電子写真用カラー現像剤およ
びそれに使用するためのカラートナーの製造方法に関す
る。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 従来、マゼンタ、イエローおよびシアン
の 3 色でフルカラーを表示する現像剤や、黒と赤、青或
いは緑等の 2 色のソリッド色を表示する現像剤におい
て、発色性や色再現性を考慮して、それぞれのトナーに
は主に色調を優先して着色剤の種類と量が決定されてい
る。しかしながら、各着色剤は、発色のために π 電子を

有する共役二重結合や、電子供与性基、電子吸引性基等
を有しており、正や負に積極的に帯電するものが殆どで
ある。それゆえ、各色カラートナーの帯電性を揃えて所
望の帯電量になるようにするために、各色カラートナー
中に帯電制御剤を添加することが行われている。さらに
また、顔料を微細化することにより、トナーの透明性、
着色力、彩度等が改善されることも知られている。例え
ば、特開平 4 - 2 4 2 7 5 2 号公報に開示され、また、
特願平 4 - 3 5 8 7 8 1 号明細書、特願平 4 - 3 0 0 6
7 4 号明細書等にも記載されているように、有機顔料を
含有する水性スラリー中の水分をフィルターで除去し、
水分が 5 0 ~ 8 0 % のウエットケーキとしてから、結着
樹脂と混練、分散し、樹脂分散顔料を調製した後、さら
に結着樹脂と混練、粉碎、分級してトナーを製造する、
いわゆるフラッシング法が知られており、この場合、乾
燥顔料を使用する場合よりも微細化された顔料の分散し
たトナーが得られる。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記フ
ラッシング法のみでは満足できるカラーコピーが得られ
ないため、トナー最外層に付着し、帯電に強い影響を与
える外添剤を使用し、その種類とその量を制御すること
によって、各色カラートナーの帯電性を調整することが
一般的に行われている。ところが、これらのカラートナ
ーを用いた 3 色カラー現像剤を、同一の現像システム、
転写システム、クリーニングシステム、定着システムに
よってフルカラーコピー化する場合、帯電量は同一に調
整されるが、それ以外の特性に差が生じ、例えば、外添
剤の種類と配合量の違いによる粉体特性の相違、感光体
との鏡像力による付着力の違い等が発生し、全色が同一
の挙動をとらないというトラブルが発生する。すなわ
ち、転写不良、クリーニング不良等が発生しやすくな
る。そこで、特開平 5 - 9 0 5 6 7 号公報にみられる様
に、キャリアの種類を変えることにより帯電性を調整す
る方法が提案されているが、この場合、キャリアの品種
が増える欠点があり、また、初期帯電性を同等にすること
は可能であるが長時間使用した時の劣化挙動がキャリ
ヤの種類によって異なり、最後まで各色カラートナーの
帯電性を同一にすることが困難であるという問題が生じ
ている。

【 0 0 0 4 】 したがって、本発明は上記のような種々の
問題点を解決することを目的とするものである。すなわ
ち、本発明の目的は、各色カラートナーの帯電量の色間
差が低減され、転写性、クリーニング性および帯電維
持性の良好な多色画像を形成するための電子写真用カラ
ー現像剤を提供することにある。本発明の他の目的は、
そのような電子写真用カラー現像剤に使用するためのカ
ラートナーの製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上述した

外添剤の種類や量が色毎に異なる不具合を改善するために、鋭意研究を重ねた結果、導電粉または帯電制御剤を分散させた樹脂を用いてフラッシング法によりカラートナーを製造することによって、外添剤組成を大きく変えることなく、また、キャリアの種類も変えることなく、各色カラートナーの帯電性を調整することができ、転写不良、クリーニング不良、帯電維持性不良等を防止できる電子写真用カラー現像剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の電子写真用カラー現像剤の第 1 のものは、少なくとも結着樹脂と有機顔料を含有する複数色のカラートナーよりなるものであって、各色カラートナーが、平均長径 0. 15 μm 以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、これにあらかじめ導電粉を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂で置換し、得られた導電粉および有機顔料結晶が分散した着色樹脂組成物を、結着樹脂と溶融混練し、粉碎することによって得られたものであることを特徴とする。本発明の電子写真用カラー現像剤の第 2 のものは、少なくとも結着樹脂と有機顔料を含有する複数色のカラートナーよりなるものであって、各色カラートナーが、平均長径 0. 15 μm 以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、これにあらかじめ帯電制御剤を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂で置換し、得られた帯電制御剤および有機顔料結晶が分散した着色樹脂組成物を、結着樹脂と溶融混練し、粉碎することによって得られたものであることを特徴とする。本発明の上記第 1 の電子写真用カラー現像剤に用いるカラートナーの製造方法は、平均長径 0. 15 μm 以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、これにあらかじめ導電粉を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂で置換し、得られた導電粉および有機顔料結晶が分散した着色樹脂組成物を、結着樹脂と溶融混練し、粉碎することによって得られたものであることを特徴とする。本発明の上記第 2 の電子写真用カラー現像剤に用いるカラートナーの製造方法は、平均長径 0. 15 μm 以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、これにあらかじめ帯電制御剤を分散させた樹脂を添加して、水性スラリーまたはウエットケーキの水を該樹脂で置換し、得られた帯電制御剤および有機顔料結晶が分散した着色樹脂組成物を、結着樹脂と溶融混練し、粉碎することによって得られたものであることを特徴とする。

【 0 0 0 6 】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、カラートナーを構成する結着樹脂としては、例えば、スチレンおよびビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、アミノスチレン等のスチレン類の単独重合体または他の単量体との共重合体、メタクリル酸およびメチルメタクリレート、エチルメタクリレー

ト、ブチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類の単独重合体または共重合体、アクリル酸およびメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル類の単独重合体または共重合体、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独重合体または共重合体、エチレン、プロピレン等のオレフィン類の単独重合体または共重合体等があげられ、さらにポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン等を単独または他の樹脂と混合した形で使用することができる。これらの結着樹脂の中でもポリエステル樹脂が好ましく使用できる。ポリエステル樹脂は、多価アルコールと多塩基性カルボン酸またはその反応性酸誘導体との反応によって製造することができる。

【 0 0 0 7 】 ポリエステル樹脂を構成する多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等のジオール類、水素添加ビスフェノール A、ポリオキシエチレン化ビスフェノール A・アルキレンオキサイド付加化合物、その他の 2 価アルコール等が挙げられる。また、多塩基性カルボン酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アルキルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、その他の 2 塩基性カルボン酸、或いはこれらの酸無水物、アルキルエステル、酸ハライド等の反応性酸誘導体等が挙げられる。

【 0 0 0 8 】 これらのカルボン酸に加えて、ポリマーをテトラヒドロフラン不溶分が生じない程度に非線状化する目的で、3 価以上の多価アルコールおよび／または 3 価以上の多塩基性カルボン酸を加えてもよい。3 価以上の多価アルコールとしては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントラオール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリメチロールベンゼン等を挙げることができる。3 価以上の多塩基性カルボン酸としては、例えば、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸等を挙げることができる。

【 0 0 0 9 】 これらのポリエステル樹脂の中でも、芳香

族多価カルボン酸とビスフェノールAとを主単量体成分とする重縮合物、例えば、テレフタル酸-ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物-シクロヘキサジメタノールからなる線状ポリエステルであって、軟化点90~150℃、ガラス転移点50~70℃、数平均分子量2,000~6,000、重量平均分子量8,000~150,000、酸価5~30、水酸基価25~45を示すものが特に好ましく用いられる。

【0010】また、カラートナーを構成する有機顔料としては、例えば、C. I. ピグメント・レッド48：1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57：1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・ブルー15：1、C. I. ピグメント・ブルー15：3等の顔料を代表的なものとして挙げる事ができる。有機顔料の含有量は、結着樹脂100重量部に対して2~8重量部の範囲にあることが好ましい。着色剤の含有量が2重量部よりも少なくなると着色力が弱くなり、8重量部よりも多くなるとカラートナーの透明性が悪化する。特に3~5、5重量部の範囲においては、カラートナーのハーフトーン部の粒状性（画像）を著しく改善することができる。

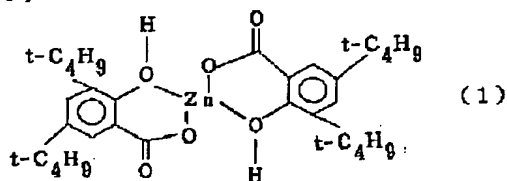
【0011】本発明において、カラートナーを製造する際に使用する導電粉としては、比抵抗が $10^1 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ で平均粒径0.01~0.2 μm の導電性もしくは半導電性の材料が好ましい。具体的には、酸化錫（ SnO_2 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化インジウム等の微粉末のように、外観は白色もしくは黄白色で発色性、透明性および着色力に影響を与えないものが好ましく使用できる。導電粉の添加量は、樹脂100重量部に対し0.1~5重量部の範囲で内添するのが好ましい。導電粉の添加量が5重量部よりも多くなると、カラートナーの発色性、透明性および着色力が悪化すると同時に、現像器内部でのカラートナーに対するストレス（混合、撹拌等による摺擦）により、導電粉が結着樹脂から遊離（脱離）して、帯電維持性、およびクリーニング性の点で問題を引き起こす。

【0012】本発明の第1の電子写真用カラー現像剤においては、各色カラートナーの中に、帯電レベルを改善するために、サリチル酸金属塩、含金属アゾ化合物、ニグロシンや四級アンモニウム塩等の無色の帯電制御剤や低分子量ポリプロピレンや低分子量ポリエチレン、ワックス等のオフセット防止剤等の公知の他の成分を添加することができる。

【0013】本発明において、カラートナーを製造する際に使用する帯電制御剤としては、サリチル酸金属塩や第4級アンモニウム塩等の白色または無色の帯電制御剤が使用できるが、負帯電制御剤としては、下記式（1）で示されるオキシカルボン酸錯体構造を有する白色の材

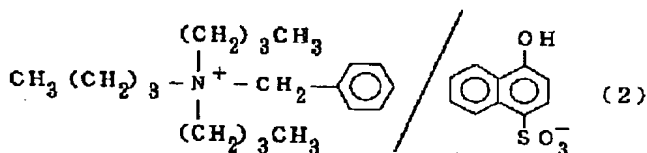
料を代表的なものとして挙げる事ができる。

【化1】



【0014】また、正帯電制御剤としては、下記式（2）で示される第4級アンモニウム塩構造を有する白色の材料を代表的なものとして挙げる事ができる。

【化2】



帯電制御剤の添加量は、結着樹脂100重量部に対して0.1~5重量部の範囲で内添するのが好ましい。そして帯電制御剤の量が5重量部よりも多いと発色性、透明性および着色力が悪化すると同時に現像器内部でのトナーに対するストレス（混合、撹拌等による摺擦）により、帯電制御剤が結着樹脂から遊離（脱離）して、帯電維持性およびクリーニング性の点で問題を引き起こす。

【0015】本発明の電子写真用カラー現像剤に用いる各色カラートナーは、導電粉または帯電制御剤が分散された樹脂を用いて、いわゆるフラッシング法と称される方法を利用することによって製造される。すなわち、まず、平均長径0.15 μm 以下の有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製する。他方、あらかじめ樹脂と導電粉または帯電制御剤を混合して予備分散処理を行い、導電粉または帯電制御剤が分散した樹脂を調製しておく。予備分散処理は、例えば加圧ニーダーを用いて行うことができる。この場合、樹脂としては、上記した結着樹脂が使用されるが、各色カラートナーにおける結着樹脂と同一または同系統のものであることが好ましい。なお、本発明のカラー現像剤において、カラートナーにおける導電粉の導電度、粒径および添加量はまったく任意であって、各色カラートナーごとに異なっても構わない。

【0016】次に、得られた導電粉または帯電制御剤が分散した樹脂を、上記水性スラリーまたはウエットケーキに添加、混合し、水性スラリーまたはウエットケーキ中の水を添加した樹脂で置換して、導電粉または帯電制御剤と有機顔料結晶とが分散した着色樹脂組成物を作製する。混合処理は、例えば加圧ニーダーを用いて行うことができる。この場合において、着色樹脂組成物中の有機顔料の含有量は、10~60重量%の範囲であるのが好ましい。得られた着色樹脂組成物を結着樹脂と溶融混練し、粉碎し、分級することにより、導電粉または帯電

制御剤を色材結晶近傍に密に分散させたカラートナーを作製することができる。

【0017】上記のようにして作製された本発明のカラートナーには、外添剤として外部に微粉末を添加してもよい。外部添加される微粉末としては、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CuO 、 ZnO 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 ZrO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}(\text{TiO}_2)$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 BaSO_4 、 MgSO_4 、 MoS_2 、炭化ケイ素、窒化ホウ素、カーボンブラック、グラファイト、フッ化黒鉛等の無機微粉末、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン等のポリマー微粉末等が挙げられ、これらは単独または2種以上混合して用いることができる。また、上記微粉末の粒子径は $0.1\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。また、使用する外添剤の組成は、各色カラートナーの間でほぼ同一となることが望ましい。

【0018】上記カラートナーを用いた本発明の電子写真用カラー現像剤は、キャリアと混合して二成分現像剤として使用することができる。キャリアとしては、磁性粉と結着樹脂を混合してなる樹脂キャリアでもよく、鉄粉やスチールショットによるノンコートキャリアでも、コア（鉄粉やスチールショット、フェライト粉等）に樹脂コートをするキャリアでもよい。また、上記カラートナーは、キャリアを使用しない一成分現像剤として用いても構わない。

【0019】

【作用】本発明の電子写真用カラー現像剤の作用について、例えば、それをキャリアと併用して複数の二成分現像剤を調製し、それらの二成分現像剤を用いて多色画像を形成する場合に関して説明する。従来のカラートナーを用いたカラー現像剤は、前記したように、現像器内部機構による混合、撹拌によってプラスまたはマイナスに帯電されるが、その際使用するカラートナーの帯電性を調整するためには、発色性や色再現性を考慮して、それ

1) SnO_2 ：予備混練樹脂の調製

ポリエステル樹脂 (a)

90部

(ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物-テレフタル酸：

Tg：65℃、Mn：3,500、Mw：10,000)

SnO_2 ：微粉

10部

(外観：黄白色、粉末比抵抗： $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、

pH値：4.8、平均粒径： $0.2\mu\text{m}$)

上記成分を混合し、加圧加熱ニーダー中で100℃で1

(b)を得た。

0分間混合して前処理を行い、 SnO_2 ：予備混練樹脂

2) 予備分散マゼンタ色材の調製

SnO_2 ：予備混練樹脂 (b)

70部

C. I. ピグメント・レッド57：1のウエット

30部

ケーキ (顔料の平均長径： $0.05\mu\text{m}$)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で100℃で30分間色

50 材予備分散処理を行い、予備分散マゼンタ色材 (c) を

ぞれのカラートナーについて、主に色調を優先して着色剤の種類と量が決定されている。しかしながら、各着色剤は、発色のために π 電子を有する共役二重結合や、電子供与性基、電子吸引性基等を有しており、帯電性について各色カラートナー間に差を発生し易くなっている。

【0020】これに対して、本発明の電子写真カラー現像剤におけるカラートナーの場合は、有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウエットケーキを調製し、フラッシング手法を用いて、加圧ニーダー等によって導電粉または帯電制御剤を添加混合して予備分散処理した樹脂を水性スラリーまたはウエットケーキに添加し、水性スラリーまたはウエットケーキ中の水を上記添加した樹脂で置き換え、得られる着色樹脂組成物を、結着樹脂と更に溶融混練、粉碎、分級し、トナー化することによって得られたものであるから、導電粉または帯電制御剤が有機顔料結晶近傍に密に分散した状態になる。したがって、導電粉により、粉碎後のトナー粒子表面での有機顔料結晶には、結着樹脂-キャリア間の導電パスが形成され、有機顔料結晶自体の帯電能力が低下する。或いは帯電制御剤が、粉碎後のトナー粒子の帯電性に対して、有機顔料結晶自体の寄与に比べて大きく作用する。さらにまた、本発明におけるカラートナーでは、フラッシング法により有機顔料結晶が一次分散化されるので、着色力が増強され、その結果有機顔料の使用量を減少させることができる。さらに結晶サイズが小粒径化されているので、トナー粒子表面での色材結晶の露出量が著しく減少し、カラートナーの帯電特性に対する有機顔料の影響を減らすことができる。したがって、各色カラートナー間の帯電性の相違は長期にわたって極めて小さい状態で維持され、もしくは全く発生しなくなる。

【0021】

【実施例】次に、実施例および比較例をもって本発明を具体的に説明する。なお、下記の「部」は重量部を意味する。

実施例 1

A. マゼンタ現像剤の製造

得た。(フラッシング処理工程)

3) マゼンタトナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)

83.3部

予備分散マゼンタ色材 (c)

16.7部

上記成分をエクストルuderで混練し、ジェットミルで粉砕した後、風力分級で分級して、平均粒径 $9\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。一方、平均粒径 15nm の結晶質チタニア100部にオルトカブリン酸メチル10部を加えてメタノール中で30分間攪拌し、濾過、乾燥した後、ピンミルで解砕して、第1の外添剤を得た。また、平均粒径 40nm の乾式シリカにヘキサメチルジシラザン15部を加えて処理して、第2の外添剤を得た。

【0022】上記トナー粒子100部に第1の外添剤0.8部および第2の外添剤0.8部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合してマゼンタトナーを調製した。粒径 $80\mu\text{m}$ のCu-Znフェライト100部にγ-アミノプロピルトリエトキシシラン0.1部のメタノール溶液を添加し、ニーダーで混合した後、メタノールを蒸発

させ、 120°C で2時間加熱して、上記γ-アミノプロピルトリエトキシシランを完全に硬化させ、第1の被覆層として帯電制御層が形成されたキャリアを得た。次にこのキャリアにジメチルアミノエチルメタクリレート-スチレン-メチルメタクリレート(2:20:78)共重合体1.0部を添加し、ニーダーで混合し、 110°C で1時間加熱して、第2の被覆層として表面被覆層が形成された2層コートキャリアを調製した。

4) 現像剤の調製

上記のキャリア100部に対して、上記のマゼンタトナー5部をペイントシェーカーで混合してマゼンタ現像剤を製造した。

【0023】B. イエロー現像剤の製造

1) 予備分散イエロー色材の調製

SnO: 予備混練樹脂 (b)

70部

C. I. ピグメント・イエロー17のウエット

30部

ケーキ (顔料の平均粒径: $0.10\mu\text{m}$)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で 100°C で30分間色材予備分散処理を行い、予備分散イエロー色材 (d) を

得た。(フラッシング処理工程)

2) イエロートナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)

83.3部

予備分散イエロー色材 (d)

16.7部

上記成分を用いた以外は、マゼンタトナーの場合と同様にしてイエロートナーを調製した。

上記イエロートナーを用いた以外は、マゼンタ現像剤の場合と同様にしてイエロー現像剤を調製した。

3) 現像剤の調製

30 【0024】C. シアン現像剤の製造

1) 予備分散シアン色材の調製

SnO: 予備混練樹脂 (b)

70部

C. I. ピグメント・ブルー15:3のウエット

30部

ケーキ (顔料の平均粒径: $0.11\mu\text{m}$)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で 100°C で30分間色材予備分散処理を行い、予備分散シアン色材 (e) を得

た。(フラッシング処理工程)

2) シアントナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)

83.3部

予備分散シアン色材 (e)

16.7部

上記成分を用いた以外は、マゼンタトナーの場合と同様にしてシアントナーを調製した。

合と同様にしてシアン現像剤を調製した。

【0025】比較例1

3) 現像剤の調製

A. マゼンタ現像剤の製造

上記シアントナーを用いた以外は、マゼンタ現像剤の場

1) 予備分散マゼンタ色材の調製

ポリエステル樹脂 (a)

70部

(ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物-テレフタル酸:

Tg: 65°C 、Mn: 3,500、Mw: 10,000)

C. I. ピグメント・レッド57:1のウエット

30部

ケーキ (顔料の平均粒径: $0.11\mu\text{m}$)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で 100°C で30分間色

50 材予備分散処理を行い、予備分散マゼンタ色材 (f) を

得た。(フラッシング処理工程)

2) マゼンタトナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)

83.3部

予備分散マゼンタ色材 (f)

16.7部

上記成分を用いた以外は、実施例 1 におけるマゼンタトナーの場合と同様にしてマゼンタトナーを調製した。

3) 現像剤の調製

上記マゼンタトナーを用いた以外は、実施例 1 におけるマゼンタ現像剤の場合と同様にしてマゼンタ現像剤を調製した。

B. イエロー現像剤の製造

加圧ニーダー中で有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウェットケーキの水と置き換える樹脂を、前記ポリエステル樹脂 (a) (ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物-テレフタル酸: Tg: 65℃, Mn:

3,500, Mw: 10,000) とした以外は、実施例 1 におけるイエロー現像剤の場合と同様にしてイエロー現像剤を製造した。

C. シアン現像剤の製造

加圧ニーダー中で有機顔料結晶を含有する水性スラリーまたはウェットケーキの水と置き換える樹脂を、上記ポリエステル樹脂 (a) とした以外は、実施例 1 におけるシアン現像剤の場合と同様にしてシアン現像剤を製造した。

【0026】比較例 2

A. マゼンタ現像剤の製造

1) マゼンタトナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)

95部

C. I. ピグメント・レッド 57: 1 (乾燥後、粉碎した色材、

5部

顔料の平均長径: 1.0 μm)

上記成分をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力分級で分級して、平均粒径 9 μm のトナー粒子を得た。

2) 現像剤の調製

1) イエロートナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)

95部

C. I. ピグメント・イエロー 17 (乾燥後、粉碎した色材、

5部

顔料の平均長径: 1.0 μm)

上記成分をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力分級で分級して、平均粒径 9 μm のトナー粒子を得た。

C. シアン現像剤の製造

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)

95部

C. I. ピグメント・ブルー 15: 3 (乾燥後、粉碎した色材、

5部

顔料の平均長径: 2.0 μm)

上記成分をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力分級で分級して、平均粒径 9 μm のトナー粒子を得た。

2) 現像剤の調製

上記トナー粒子を用いた以外は、実施例 1 におけると同様にしてシアン現像剤を製造した。

【0027】比較例 3

A. マゼンタ現像剤の製造

1) トナーの調製

帯電量を他色トナー (シアン) と同じレベルに制御するために、トナー粒子 100 部に、実施例 1 で用いた第 1 の外添剤 1.2 部および第 2 の外添剤 0.4 部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合してマゼンタトナーを調製したこと以外は、比較例 1 と同様に操作して、マゼンタトナーを製造した。

2) 現像剤の調製

上記トナー粒子を用いた以外は、実施例 1 におけると同様にしてマゼンタ現像剤を製造した。

B. イエロー現像剤の製造

2) 現像剤の調製

上記トナー粒子を用いた以外は、実施例 1 におけると同様にしてイエロー現像剤を製造した。

上記マゼンタトナーを用いた以外は、実施例 1 におけると同様にしてマゼンタ現像剤を製造した。

B. イエロー現像剤の製造

1) トナーの調製

帯電量を他色トナー (シアン) と同じレベルに制御するために、トナー粒子 100 部に、実施例 1 で用いた第 1 の外添剤 1.2 部および第 2 の外添剤 0.4 部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合してイエロートナーを調製したこと以外は、比較例 1 と同様に操作して、イエロートナーを製造した。

2) 現像剤の調製

上記イエロートナーを用いた以外は、実施例 1 におけると同様にしてイエロー現像剤を製造した。

C. シアン現像剤の製造

1) トナーの調製

比較例 1 と同様にシアントナーを調製した。

2) 現像剤の調製

上記シアントナーを用いた以外は、実施例 1 におけると同様にしてシアン現像剤を製造した。

【 0 0 2 8 】 実施例 1 および比較例 1 ~ 3 で製造した 3 色のカラー現像剤を、F X フルカラー複写機 (A c o l

o r : 富士ゼロックス社製) において使用し、現像、定着を行ってカラーコピーを作製し、その特性を調査して評価を行った。その評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 9 】

【 表 1 】

	トナー組成 (%)			外添剤 (%)		特 性						総合評価
	結着樹脂	有機顔料	導電粉	チタニア	シリカ	帯電量	着色力	透明性	粉体特性	転写性	クリーニング性	
実施例 1												
マゼンタ	92	5	3	0.8	0.8	22	○	○	○	○	○	○
イエロー	92	5	3	0.8	0.8	21	○	○	○	○	○	○
シアン	92	5	3	0.8	0.8	20	○	○	○	○	○	○
比較例 1												
マゼンタ	95	5	—	0.8	0.8	30	△	○	×	×	×	×
イエロー	95	5	—	0.8	0.8	25	△	○	△	△	△	×
シアン	95	5	—	0.8	0.8	20	○	○	△	△	△	×
比較例 2												
マゼンタ	95	5	—	0.8	0.8	18	×	×	○	○	○	×
イエロー	95	5	—	0.8	0.8	30	×	×	○	○	○	×
シアン	95	5	—	0.8	0.8	35	×	×	○	○	○	×
比較例 3												
マゼンタ	95	5	—	1.2	0.4	22	○	○	×	×	×	×
イエロー	95	5	—	1.0	0.6	20	○	○	△	△	△	×
シアン	95	5	—	0.8	0.8	20	○	○	△	△	△	×

注) 帯電量の単位: $\mu C/g$

【 0 0 3 0 】 実施例 2

A. マゼンタ現像剤の製造

1) 帯電制御剤予備混練樹脂の調製

ポリエステル樹脂 (a)

9 7 部

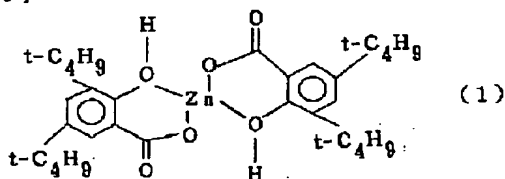
(ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物-テレフタル酸:

T g : 6 5 ° C、M n : 3、5 0 0、M w : 1 0、0 0 0)

下記式 (1) で示される帯電制御剤 (g)

3 部

【 化 3 】



上記成分を混合し、加圧加熱ニーダー中で 1 0 0 ° C で 1 0 分間混合して前処理を行い、帯電制御剤予備混練樹脂 4 0 (h) を得た。

2) 予備分散マゼンタ色材の調製

帯電制御剤予備混練樹脂 (h)

7 0 部

C. I. ピグメント・レッド 5 7 : 1 のウエット

3 0 部

ケーキ (顔料の平均長径: 0. 1 1 μm)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で 1 0 0 ° C で 3 0 分間色 得た。(フラッシング処理工程)

材予備分散処理を行い、予備分散マゼンタ色材 (i) を 5 0

3) マゼンタトナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)

83. 3部

予備分散マゼンタ色材 (i)

16. 7部

上記成分をエクストルダで混練し、ジェットミルで粉砕した後、風力分級で分級して、平均粒径 $9 \mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。一方、平均粒径 15 nm の結晶質チタニア 100 部にオルトカブリン酸メチル 10 部を加えてメタノール中で 30 分間攪拌し、濾過、乾燥した後、ピンミルで解砕して、第 1 の外添剤を得た。また、平均粒径 40 nm の乾式シリカにヘキサメチルジシラザン 15 部を加えて処理して、第 2 の外添剤を得た。

【0031】上記トナー粒子 100 部に第 1 の外添剤 0.8 部および第 2 の外添剤 0.8 部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合してマゼンタトナーを調製した。粒径 $80 \mu\text{m}$ の Cu-Zn フェライト 100 部に γ -アミノプロピルトリエトキシシラン 0.1 部のメタノール溶液を添加し、ニーダーで混合した後、メタノールを蒸発

させ、 120°C で 2 時間加熱して、上記 γ -アミノプロピルトリエトキシシランを完全に硬化させ、第 1 の被覆層として帯電制御層が形成されたキャリアを得た。次にこのキャリアにジメチルアミノエチルメタクリレート-スチレン-メチルメタクリレート (2:20:78) 共重合体 1.0 部を添加し、ニーダーで混合し、 110°C で 1 時間加熱して、第 2 の被覆層として表面被覆層が形成された 2 層コートキャリアを調製した。

4) 現像剤の調製

上記のキャリア 100 部に対して、上記のマゼンタトナー 5 部をバイントシェーカーで混合してマゼンタ現像剤を製造した。

【0032】B. イエロー現像剤の製造

1) 予備分散イエロー色材の調製

帯電制御剤予備混練樹脂 (h)

70部

C. I. ピグメント・イエロー 17 のウエット

30部

ケーキ (顔料の平均粒径: $0.10 \mu\text{m}$)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で 100°C で 30 分間色材予備分散処理を行い、予備分散イエロー色材 (j) を

得た。(フラッシング処理工程)

2) イエロートナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)

83. 3部

予備分散イエロー色材 (j)

16. 7部

上記成分を用いた以外は、マゼンタトナーの場合と同様にしてイエロートナーを調製した。

上記イエロートナーを用いた以外は、マゼンタ現像剤の場合と同様にしてイエロー現像剤を調製した。

【0033】C. シアン現像剤の製造

3) 現像剤の調製

1) 予備分散シアン色材の調製

帯電制御剤予備混練樹脂 (h)

70部

C. I. ピグメント・ブルー 15:3 のウエット

30部

ケーキ (顔料の平均粒径: $0.11 \mu\text{m}$)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニーダー中で 100°C で 30 分間色材予備分散処理を行い、予備分散シアン色材 (k) を得

た。(フラッシング処理工程)

2) シアントナーの調製

ポリエステル樹脂 (a) (上記と同一)

83. 3部

予備分散シアン色材 (k)

16. 7部

上記成分を用いた以外は、マゼンタトナーの場合と同様にしてシアントナーを調製した。

合と同様にしてシアン現像剤を調製した。

40 【0034】実施例 3

3) 現像剤の調製

A. マゼンタ現像剤の製造

上記シアントナーを用いた以外は、マゼンタ現像剤の場

1) 帯電制御剤予備混練樹脂の調製

ポリエステル樹脂 (a)

97部

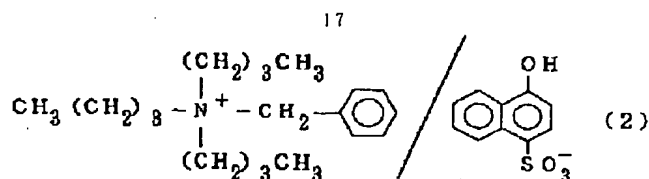
(ビスフェノール A のエチレンオキシド付加物-テレフタル酸:

Tg: 65°C 、Mn: 3,500、Mw: 10,000)

下記式 (2) で示される帯電制御剤 (m)

3部

【化 4】



上記成分を混合し、加圧加熱ニードー中で100℃で10分間混合して前処理を行い、帯電制御剤予備混練樹脂(n)を得た。

2) 予備分散マゼンタ色材の調製

帯電制御剤予備混練樹脂(n)

70部

C. I. ピグメント・レッド57:1のウェット

30部

ケーキ(顔料の平均長径:0.11μm)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニードー中で100℃で30分間色10得た。(フラッシング処理工程)

材予備分散処理を行い、予備分散マゼンタ色材(p)を

3) マゼンタトナーの調製

ポリエステル樹脂(a)(上記と同一)

83.3部

予備分散マゼンタ色材(p)

16.7部

上記成分をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉砕した後、風力分級で分級して、平均粒径9μmのトナー粒子を得た。このトナー粒子を用い、上記実施例2の場合と同様の外添剤を混合してマゼンタトナーを調製した。

4) 現像剤の調製

実施例2におけると同一のキャリア100部に対して、上記のマゼンタトナー5部をペイントシェーカーで混合してマゼンタ現像剤を製造した。

【0035】B. イエロー現像剤の製造

1) 予備分散イエロー色材の調製

帯電制御剤予備混練樹脂(n)

70部

C. I. ピグメント・イエロー17のウェット

30部

ケーキ(顔料の平均長径:0.10μm)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニードー中で100℃で30分間色

得た。(フラッシング処理工程)

材予備分散処理を行い、予備分散イエロー色材(q)を

2) イエロートナーの調製

ポリエステル樹脂(a)(上記と同一)

83.3部

予備分散イエロー色材(q)

16.7部

上記成分を用いた以外は、マゼンタトナーの場合と同様にしてイエロートナーを調製した。

上記イエロートナーを用いた以外は、マゼンタ現像剤の

30 場合と同様にしてイエロー現像剤を調製した。

3) 現像剤の調製

【0036】C. シアン現像剤の製造

1) 予備分散シアン色材の調製

帯電制御剤予備混練樹脂(n)

70部

C. I. ピグメント・ブルー15:3のウェット

30部

ケーキ(顔料の平均長径:0.11μm)

(除く水分)

上記成分を加圧加熱ニードー中で100℃で30分間色

た。(フラッシング処理工程)

材予備分散処理を行い、予備分散シアン色材(r)を得

2) シアントナーの調製

ポリエステル樹脂(a)(上記と同一)

83.3部

予備分散シアン色材(r)

16.7部

上記成分を用いた以外は、マゼンタトナーの場合と同様にしてシアントナーを調製した。

3) 現像剤の調製

上記シアントナーを用いた以外は、マゼンタ現像剤の場合と同様にしてシアン現像剤を調製した。

【0037】実施例2および実施例3で製造した3色のカラー現像剤を、FXフルカラー複写機(Acolor

r:富士ゼロックス社製)において使用し、現像、定着を行ってカラーコピーを作製し、その特性を調査して評価を行った。その評価結果を比較例1~3の結果と共に表2に示す。

【0038】

【表2】

	トナー組成 (%)			外添剤 (%)		特 性						総 合 判 定
	結 着 樹 脂	有 機 顔 料	帯 電 制 御 剤	チ タ ニ ア	シ リ カ	帯 電 量	着 色 力	透 明 性	粉 体 特 性	転 写 性	ク リ ニ ン グ 性	
実施例 2												
マゼンタ	94	5	1	0.8	0.8	22	○	○	○	○	○	○
イエロー	94	5	1	0.8	0.8	21	○	○	○	○	○	○
シアン	94	5	1	0.8	0.8	20	○	○	○	○	○	○
実施例 3												
マゼンタ	94	5	1	0.8	0.8	19	○	○	○	○	○	○
イエロー	94	5	1	0.8	0.8	18	○	○	○	○	○	○
シアン	94	5	1	0.8	0.8	18	○	○	○	○	○	○
比較例 1												
マゼンタ	95	5	—	0.8	0.8	30	△	○	×	×	×	×
イエロー	95	5	—	0.8	0.8	25	△	○	△	△	△	×
シアン	95	5	—	0.8	0.8	20	○	○	△	△	△	×
比較例 2												
マゼンタ	95	5	—	0.8	0.8	18	×	×	○	○	○	×
イエロー	95	5	—	0.8	0.8	30	×	×	○	○	○	×
シアン	95	5	—	0.8	0.8	35	×	×	○	○	○	×
比較例 3												
マゼンタ	95	5	—	1.2	0.4	22	○	○	×	×	×	×
イエロー	95	5	—	1.0	0.6	20	○	○	△	△	△	×
シアン	95	5	—	0.8	0.8	20	○	○	△	△	△	×

注) 帯電量の単位: $\mu\text{C/g}$

【 0 0 3 9 】

【 発明の効果 】 本発明の電子写真用カラー現像剤におけるカラートナーは、導電粉または帯電制御剤が分散された樹脂を用いて、いわゆるフラッシング法と称される方法を利用することによって製造されるから、有機顔料結晶の近傍に導電粉または帯電制御剤が密に分散され、さらに有機顔料結晶が、一次分散粒子化されているため、有機顔料の含有量を低減させることができる。したがって、本発明の電子写真用カラー現像剤においては、トナ

一粒子表面に有機顔料が露出したことによる帯電性への影響を低減することができ、外添剤組成やキャリア種類を変えることなく、各色トナーの帯電量の色間差を解消することができる。同時に、粉体特性、色特性、透明性（オーバーヘッドプロジェクター適用性）、転写性、クリーニング性、帯電の維持性等、カラートナーとして必要な諸特性について、初期は勿論のこと、長期にわたり、各色カラートナー間の差をなくすることが可能となる。

フロントページの続き

(72) 発明者 石原 由架

神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士
ゼロック株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-026673

(43)Date of publication of application : 28.01.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/09

G03G 9/08

(21)Application number : 06-036396

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1994

(72)Inventor : YAMAMURO TAKASHI
ICHIMURA MASANORI
TAKE MICHIO
ISHIHARA YUKA

(30)Priority

Priority number : 05299145 Priority date : 05.11.1993 Priority country : JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC COLOR DEVELOPER AND PRODUCTION OF COLOR TONER THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrophotographic color developer in which the difference of the charge amt. among colors of color toners is decreased and a multicolored image having good transfer property, cleaning property and charge holding property can be formed, and to provide the production method of the color toner used for that.

CONSTITUTION: This electrophotographic color developer consists of color toners of plural colors each containing at least a binder resin and an org. pigment. Each color toner is produced by preparing a water-base slurry or a wet cake containing org. pigment grains of $\cdot 0.15\mu\text{m}$ average major axial length, adding a resin in which a conductive powder or a charge controlling agent is preliminarily dispersed so as to exchange the water content in the water-based slurry or the wet cake with the resin, melting and kneading the obtd. color resin compsn. in which the conductive powder or the charge controlling agent and the org. pigment grains are dispersed with a binder resin, and then pulverizing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office